

527059

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mars 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/024664 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 51/215, 57/05, 51/16, B01J 23/16

Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Milleret (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002608

(74) Mandataires : **POCHART, François** etc.; Cabinet Hirsch-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 29 août 2003 (29.08.2003)

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/11196 10 septembre 2002 (10.09.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

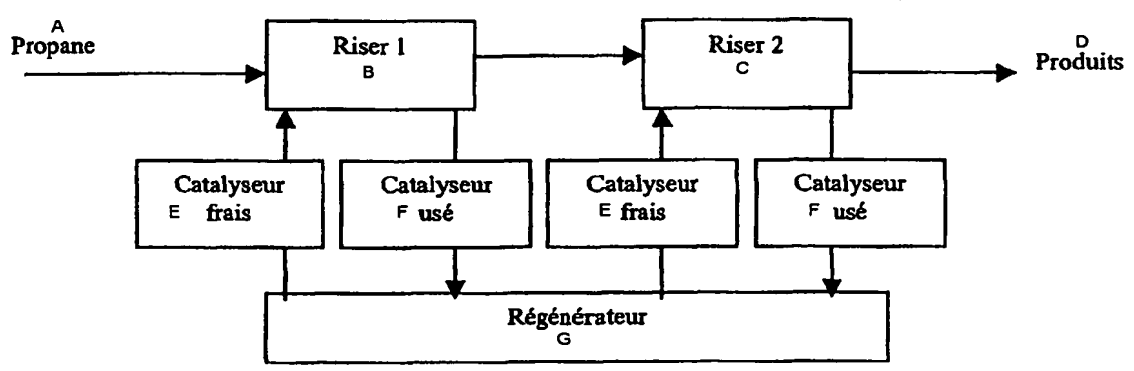
(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **DUBOIS,**

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID FROM PROPANE, IN THE ABSENCE OF MOLECULAR OXYGEN

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE



A...PROPANE
B...RISER 1
C...RISER 2
D...PRODUCTS
E...FRESH CATALYST
F...USED CATALYST
G...REGENERATOR

(57) Abstract: The invention concerns a method for producing acrylic acid from propane, in the absence of molecular oxygen which consists in: a) introducing a gas mixture free of molecular oxygen and comprising propane, water vapour, and, optionally, an inert gas, into a first reactor with fluidized catalytic bed, b) at the first reactor output, separating the gases from the catalyst, c) recycling the catalyst into a regenerator, d) introducing the gases into a second reactor with fluidized catalytic bed, e) at the second reactor output, separating the gases from the catalyst and recovering acrylic acid contained in the separated gases, f) recycling the catalyst into the regenerator, and g) reintroducing the regenerated catalyst from the regenerator into the first and second reactors.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/024664 A1



TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de propane, en l'absence d'oxygène moléculaire, dans lequel: a) on introduit un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté; b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur; c) on renvoie le catalyseur dans un régénérateur; d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté; e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés; f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur; et g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs.

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE,
EN L'ABSENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE

5 La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en l'absence d'oxygène moléculaire.

Il est connu d'après la demande de brevet européen n°EP-A-608838 de préparer un acide carboxylique insaturé à partir
10 d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le niobium, le tantale, le tungstène, le titane,
15 l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions bien précises. Les utilisations d'un tel catalyseur dépourvu de
20 silicium décrites dans les exemples de ce document conduisent à de bonnes sélectivités en acide acrylique mais elles sont mises en œuvre en présence d'air.

Par ailleurs, il existe des brevets tels que les brevets américains n° 4 606 810, 4 966 681, 4 874 503, 4 830 728,
25 5 198 590 et 6 287 522 utilisant deux réacteurs ou plus, appelés « Risers », cependant ces brevets ne concernent que des applications dans le raffinage des coupes pétrolières.

L'invention a donc pour but de disposer d'un procédé de production de fabrication d'acide acrylique à partir de
30 propane et en l'absence d'oxygène moléculaire, qui permette d'obtenir une conversion du propane élevée tout en ayant une sélectivité élevée.

La Demanderesse a découvert que l'on peut atteindre ce but en faisant passer un mélange gazeux de propane et de vapeur
35 d'eau, et le cas échéant, d'un gaz inerte, sur un catalyseur particulier, lequel agit comme système rédox et fournit

l'oxygène nécessaire à la réaction et en utilisant un appareillage présentant deux zones réactionnelles.

Les avantages de ce nouveau procédé sont les suivants :

- la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en l'absence d'oxygène moléculaire, la formation de CO_x (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone), produits de dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ;
- la sélectivité en acide acrylique se maintient à un bon niveau ;
- la conversion est augmentée sans perte de sélectivité ;
- le catalyseur ne subit qu'une faible réduction et donc une perte progressive de son activité ; il est facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération, le catalyseur retrouve son activité initiale et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;
- en outre, la séparation des étapes de réduction du catalyseur et de régénération de celui-ci permet d'augmenter la pression partielle en propane, une telle pression partielle d'alimentation en propane n'étant plus limitée par l'existence d'une zone explosive créée par le mélange propane + oxygène.

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel :

- a) on introduit un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
- b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on renvoie le catalyseur dans un régénérateur ;

d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ;
g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs ;
et dans lequel le catalyseur comprend du molybdène, du vanadium, du tellure ou de l'antimoine, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium.

Ce procédé permet d'obtenir une sélectivité en acide acrylique de près de 60% et une conversion du propane élevée.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit et qui est donné en référence à la figure unique annexée, qui représente schématiquement un appareillage apte à la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Le fonctionnement du procédé selon l'invention peut être expliqué en se référant à la figure annexée.

Le mélange gazeux comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, est introduit dans un premier réacteur (Riser 1) contenant le lit de catalyseur transportable.

Ensuite, à la sortie du premier réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

Les gaz sont introduits dans un second réacteur (Riser 2) contenant également un lit de catalyseur transportable.

A la sortie du second réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

Les gaz sont traités de façon connue, généralement par absorption et purification, en vue de la récupération de l'acide acrylique produit.

5 Le catalyseur régénéré est réintroduit dans le premier réacteur ainsi que dans le second réacteur.

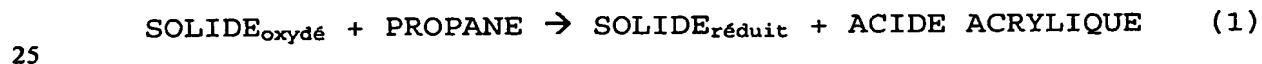
Le procédé fonctionne ainsi de façon continue, la circulation du catalyseur entre les réacteurs et le régénérateur s'effectue de façon régulière et généralement
10 continue.

Bien entendu, l'unique régénérateur peut être remplacé par deux ou plus régénérateurs.

En outre, il est possible d'ajouter à la suite du second réacteur d'autres réacteurs ayant eux aussi un catalyseur
15 circulant entre chacun de ces réacteurs et le régénérateur ou d'autres régénérateurs.

De préférence, les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

20 En ce qui concerne la conversion du propane en acide acrylique au moyen du catalyseur, elle s'effectue selon la réaction rédox (1) suivante :



Généralement, cette réaction rédox (1) est conduite à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450°C, plus préférentiellement encore, de 350 à 400°C.

La pression dans les réacteurs est généralement de
30 $1,01 \cdot 10^4$ à $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères), de préférence de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour dans chaque réacteur est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans la phase
35 gazeuse n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de

l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

Comme ordre de grandeur des proportions du mélange de départ, on peut citer le ratio suivant (en volumes) :

propane/inerte(He-Kr)/H₂O (vapeur):10-30/40-50/40-50

Pour ce qui est du catalyseur, les proportions de ses éléments constitutifs peuvent satisfaire aux conditions suivantes :

$$0,25 < r_{\text{Mo}} < 0,98$$

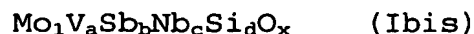
$$0,003 < r_{\text{V}} < 0,5$$

$$0,003 < r_{\text{Te}} \text{ ou } r_{\text{Sb}} < 0,5$$

$$0,003 < r_{\text{X}} < 0,5$$

dans lesquelles r_{Mo} , r_{V} , r_{Te} ou r_{Sb} et r_{X} représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène. Un tel catalyseur peut être préparé selon les enseignements de la demande de brevet européen n° 608 838 précitée. On peut se référer en particulier, au catalyseur de formule $\text{Mo}_1\text{V}_{0,3}\text{Te}_{0,23}\text{Nb}_{0,12}\text{O}_n$, dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 de cette demande de brevet.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur répond à la formule (I) ou à la formule (Ibis) suivantes :



dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Avantageusement :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;

- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du catalyseur de formule (I) ou (Ibis) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

- 10 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que MoCl_5 , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, le molybdényle d'acétylacétone ;
- 15 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que VCl_4 , VCl_5 ou VOCl_3 , les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;
- 20 - dans le cas du tellure, le tellure, l'acide tellurique et TeO_2 ;
- dans le cas du niobium, l'acide niobique, $\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5$, le tartrate de niobium, l'hydrogéo-oxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium $\{(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}\}$, l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que NbCl_3 , NbCl_5 et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Nb}(\text{O-n-Bu})_5$;
- 25
- 30

et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organique, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

5 La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale et/ou d'acide polysilicique.

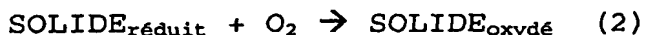
Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer le catalyseur de formule (I) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique,
10 d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ 300°C et en calcinant sous azote à environ 600°C.

De préférence, dans le catalyseur de formule (I) ou (Ibis) :

- 15
- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
 - b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
 - c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

20 Au cours de la réaction rédox (1), le catalyseur subit une réduction et une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit sa régénération selon la réaction (2) :

25



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps
30 nécessaire à la réoxydation du catalyseur.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction du catalyseur soit compris entre 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la
35 réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles de la réaction rédox, le catalyseur retrouve une activité initiale et peut être réintroduit dans les réacteurs.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage ou avec recyclage des produits sortant du deuxième réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, après traitement des gaz issus du deuxième réacteur, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du premier réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

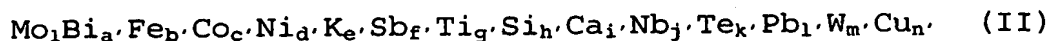
Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le mélange gazeux passe également sur un co-catalyseur.

Ceci a pour avantage de réduire la production d'acide propionique, qui est généralement un sous-produit de la réaction de conversion et qui pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

Ainsi, on réduit fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

En outre, la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir de propane, est diminuée.

A cet effet, l'un au moins des réacteurs comprend un co-catalyseur ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;

- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 5 - i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- 10 - n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

Un tel co-catalyseur peut être préparé de la même manière que le catalyseur de formule (I).

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du co-catalyseur de formule (II) peuvent être
15 utilisés comme matières premières dans la préparation de ce co-catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, du fer ou du potassium, les nitrates correspondants.

20 De manière générale, le co-catalyseur est présent sous forme de lit transportable et il est régénéré et circule de la même manière que le catalyseur.

De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- 25 - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 30 - g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 35 - l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

Avantageusement, le co-catalyseur est présent dans les deux réacteurs.

5 Le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de compositions solides catalytiques.

Ils peuvent être chacun sous la forme de grains, généralement de 20 à 300 μm de diamètre, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant généralement mélangés
10 avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

15

Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans l'exemple 1, x est la
20 quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

25

Nombre de moles de propane ayant réagi

Conversion(%) = $\frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$
du propane

30

Sélectivité(%) = $\frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}} \times 100$
en acide acrylique

35

Rendement (%) = $\frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{Nombre de moles de propane introduites}} \times 100$
en acide acrylique

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

Le ratio conversion est la masse de catalyseur (en kg) nécessaire pour convertir 1 kg de propane.

5

Exemple 1

Préparation du catalyseur de formule $Mo_1V_{0,33}Nb_{0,11}Te_{0,22}Si_{0,95}O_x$

a) Préparation d'une solution de niobium

Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée
10 puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On
ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique
dihydraté.

Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant
15 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant.
On obtient ainsi une suspension blanche que l'on laisse
refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2
heures.

20 b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau
distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles
de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 (soit
0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide tellurique
25 (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant
1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation
et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que
l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure
30 environ 2 heures.

c) Introduction de la silice

393,6 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice,
fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation
35 dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette
dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

On ajoute ensuite la solution de niobium préparée
précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de

quelques minutes d'agitation. On sèche alors par atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote (afin d'éviter toute oxydation et toute combustion intempestive de l'acide oxalique présent dans la barbotine).

Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de $45 \text{ Nm}^3/\text{h}$;
- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C .

On met ensuite le produit récupéré ($355,2 \text{ g}$), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téflonné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier. Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour éviter un retour d'air vers le catalyseur.

Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux d'air de $47,9 \text{ ml/min/g}$ de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de $12,8 \text{ ml/min/g}$ de solide.

On obtient ainsi le catalyseur souhaité.

Exemple 2

Tests du catalyseur

a) Appareillage

Afin de simuler le procédé selon l'invention, on a effectué des simulations en laboratoire dans un réacteur en lit fixe de laboratoire, en générant des impulsions de propane et des impulsions d'oxygène. En utilisant un chargement du réacteur ayant deux lits de catalyseur superposés, on peut ainsi simuler le comportement du catalyseur et ce qu'il aurait subi dans deux réacteurs successifs à lit transporté montant appelés « risers ».

i) Un seul réacteur (à titre comparatif) :
test dit « simple RISER »

On charge, du bas vers le haut, dans un réacteur vertical de forme cylindrique et en pyrex :

- une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une troisième hauteur de 5 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm dilué avec 5 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une quatrième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une cinquième hauteur de 3 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une sixième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une septième hauteur de 5 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une huitième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une neuvième hauteur de 2 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- puis, une dixième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de manière à remplir la totalité du réacteur.

ii) Deux réacteurs (selon l'invention) :
test dit « double RISER »

L'appareillage est le même que précédemment, sauf que la septième hauteur de 5 ml carbure de silicium est remplacée par 5 g de catalyseur dilué avec 5 ml de carbure de silicium 0,062 mm, comme la troisième hauteur de catalyseur.

On a donc chargé deux lits de catalyseur, l'un au-dessus de l'autre dans le réacteur, ce qui permet de simuler le comportement d'un appareil à 2 réacteurs tel que celui représenté sur la figure annexée.

b) Mode opératoire

Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporiseur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

Une fois que le réacteur et le vaporiseur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à la température de test voulue.

On laisse ensuite le point chaud du réacteur se stabiliser pendant 30 minutes.

Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,2 à 1,8 bar (absolu) et la perte de charge à travers le réacteur est d'environ 0,2 à 0,8 bar (relatif).

Pour ce qui est de la production d'acide acrylique proprement dite, un bilan rédox est composé de 60 cycles rédox. Un cycle rédox représente :

- 13,3 secondes de propane dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium- krypton/eau,

15

- 20 secondes d'oxygène dans un flux continu d'hélium-krypton/eau,
- 45 secondes de flux continu d'hélium-krypton/eau.

Pendant le bilan, quatre prélèvements sont faits, chacun
5 représentant 15 cycles. On effectue aussi 4 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque prélèvement représentant 15 cycles. (Les prélèvements de gaz sont effectués sur une durée correspondant à un multiple de la durée d'un cycle, pour pouvoir connaître la quantité théorique de propane injectée).

10 Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche est ouverte et le chronomètre est déclenché.

15 Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan (pas d'exothermie).

Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe
20 HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon en cours de bilan, pour déterminer le nombre exact de moles
25 d'acide produites et valider les analyses chromatographiques.

c) Résultats

Les résultats finals correspondent à la moyenne des micro-bilans effectués sur les 4 flacons laveurs et les 4 poches à gaz.

30 Un bilan est composé de 60 cycles avec des pressions partielles en propane et en oxygène correspondant aux ratios suivants :

pour la réaction : Propane/He-Kr/H₂O : 10/45/45

pour la régénération : O₂/He-Kr/H₂O : 20/45/45

35 Le débit d'He/Kr est de 4,325 Nl/h (Nl = litre de gaz à 0°C et sous 760 mm Hg)

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Descriptif test catalyseur	Test « Simple RISER » (Comparatif)				Test « Double RISER » (Invention)		
	5 g de catalyseur dilué dans 5 ml de SiC grande ampoule				2 lits de 5 g de catalyseur dilué dans 5 ml de SiC grande ampoule		
Température (°C)	380	400	360	380	380	400	360
Sélectivités (%)							
Acide Acrylique	57,9	57,2	57,1	60,4	58,4	49,4	58,4
Acide Acétique	10,6	6,8	10,7	8,2	9,4	6,5	11,3
Acroléine	0,20	0,08	0,17	0,10	0,06	0,08	0,00
Acétone	1,06	0,49	2,15	1,05	0,47	0,22	0,95
Acide Propionique	0,70	0,26	1,18	0,71	0,35	0,16	0,56
Alcool Allylique	0,05	0,00	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02
Acrylate allyle	0,06	0,00	0,11	0,00	0,02	0,01	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,13	0,06	0,15	0,06	0,04	0,03	0,00
CO	8,9	13,5	7,8	9,5	13,6	21,0	12,9
CO ₂	6,0	10,1	4,2	6,1	10,6	17,9	8,5
Propylène	14,4	11,4	16,3	13,9	7,0	4,7	7,4
Quantité d'oxygène consommé (*) (g O/ kg catalyseur)	0,40	0,57	0,28	0,40	0,39	0,61	0,33
Flux : Quantité d'oxygène consommé par seconde (g O/ kg catalyseur/s)	0,0301	0,0427	0,0211	0,0299	0,0295	0,0456	0,0243
Ratio conversion Propane (kg catalyseur (1lit) / kg Propane converti)	3476	2623	4268	3464	2107	1613	2456
Rendements (%)							
Acide Acrylique	12,3	15,3	9,0	12,6	21,0	23,7	17,8
Acide Acétique	2,24	1,83	1,68	1,71	3,36	3,13	3,47
Acroléine	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,00
Acétone	0,22	0,13	0,34	0,22	0,17	0,11	0,29
Acide Propionique	0,15	0,07	0,19	0,15	0,13	0,08	0,17
Alcool Allylique	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Acrylate d'allyle	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
CO	1,88	3,63	1,22	1,97	4,89	10,11	3,93
CO ₂	1,26	2,72	0,66	1,27	3,79	8,58	2,59
Propylène	3,04	3,07	2,55	2,88	2,51	2,27	2,27
Propane	77,0	69,5	81,3	76,9	62,0	50,4	67,4
Bilan Carbone (%)	98,1	96,3	96,9	97,7	97,9	98,4	98,0

(*) : dans le test double RISER, la consommation d'oxygène a été calculée sur la masse totale de catalyseur (somme des deux lits).

On voit que sur 1 ou 2 lits, on extrait la même quantité d'oxygène du catalyseur (en g/kg catalyseur), et avec le même débit (même valeurs de Flux g/kg.s). Par contre, le ratio

conversion est calculé en ne tenant compte que d'un seul lit, car il reflète le débit de solide nécessaire pour convertir 1 kg de propane. L'unité devant fonctionner à une densité maximale (limitée par le flux de catalyseur), le seul moyen
5 d'augmenter encore la conversion est donc de sortir le catalyseur usé et de le remplacer par du catalyseur frais, et ce, sans changer le flux de catalyseur. C'est donc le ratio conversion sur 1 lit qui dimensionne l'unité.

Les résultats sont bons, la sélectivité en acide acrylique
10 (AA) étant proche de 60% à 360°C et à 380°C.

La conversion du propane (Pan) avec le procédé selon l'invention est nettement supérieure à celle du procédé utilisé comparativement, elle est pratiquement deux fois supérieure à 360°C.

15 Les rendements en acide acrylique sont supérieurs à 17,5% à toutes les températures testées, alors que selon le procédé comparatif ils sont inférieurs à 15,5%.

Ainsi, l'utilisation des deux réacteurs permet d'obtenir un gain en conversion par passe, sans perte de sélectivité.
20 Ceci permet de diminuer le ratio conversion, recalculé par réacteur, mais en tenant compte de la conversion totale, car l'utilisation d'un second réacteur revient à augmenter le flux de catalyseur, dans une unité qui est déjà souvent au maximum de densité solide.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de
5 propane, dans lequel :

- a) on introduit un mélange gazeux dépourvu d'oxygène moléculaire et comprenant du propane, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
10
- b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on renvoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
15
- e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ;
- 20 g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs ;

et dans lequel le catalyseur comprend du molybdène, du vanadium, du tellure ou de l'antimoine, de l'oxygène et au moins un autre élément X choisi parmi le niobium, le tantale,
25 le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cerium.

30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2,
35 dans lequel la température des réacteurs est comprise entre 200 à 500°C et de préférence entre 250 à 450°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la pression dans les réacteurs est comprise entre $1,01 \cdot 10^4$ et $1,01 \cdot 10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères) et de préférence entre $5,05 \cdot 10^4$ et $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

5

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le temps de séjour des gaz dans chaque réacteur est compris entre 0,01 et 90 secondes et de préférence entre 0,1 et 30 secondes.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la régénération du catalyseur est réalisée par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, à une température de 250 à 500°C.

15

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le propylène produit provenant des gaz séparés à l'étape e) et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du réacteur.

20

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les proportions des éléments du catalyseur satisfont aux conditions suivantes :

$$0,25 < r_{Mo} < 0,98$$

25

$$0,003 < r_V < 0,5$$

$$0,003 < r_{Te} \text{ ou } r_{Sb} < 0,5$$

$$0,003 < r_X < 0,5$$

30

dans lesquelles r_{Mo} , r_V , r_{Te} et r_X représentent les fractions molaires, respectivement, de Mo, V, Te et X, par rapport à la somme des nombres de moles de tous les éléments du catalyseur, à l'exception de l'oxygène.

35

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le catalyseur répond à la formule (I) ou à la formule (Ibis) suivantes :



(I)



(Ibis)

dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 5 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

10 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel, dans la formule (I) ou (Ibis) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- 15 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel, l'un au moins des deux réacteurs comprend un co-catalyseur répondant à la formule (II) suivante :

20 $\text{Mo}_1\text{Bi}_a\text{Fe}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{K}_e\text{Sb}_f\text{Ti}_g\text{Si}_h\text{Ca}_i\text{Nb}_j\text{Te}_k\text{Pb}_l\text{W}_m\text{Cu}_n$ (II)

dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 25 - c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 30 - h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 35 - m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le co-catalyseur est régénéré et circule de la même manière que le catalyseur.

5 13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :

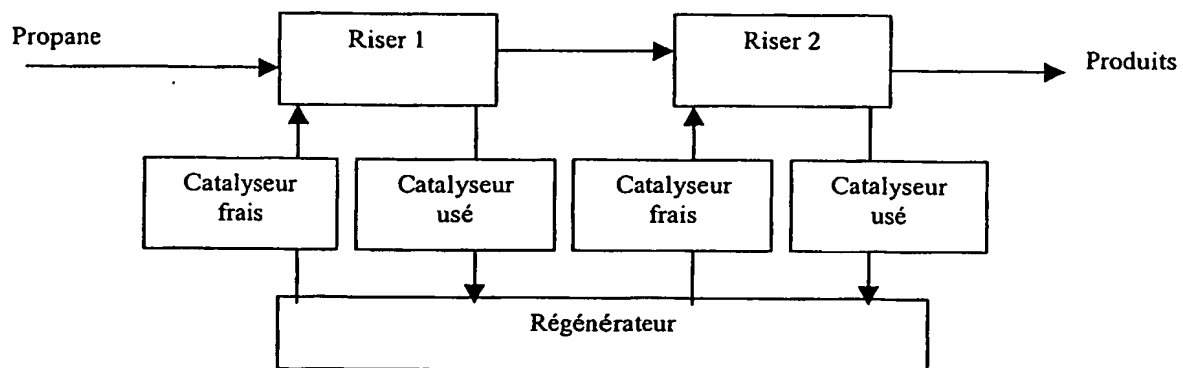
- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- 10 - d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- 15 - i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- 20 - n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, dans lequel, on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

25 15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.

30 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

1/1

**Figure unique**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/215 C07C57/05 C07C51/16 B01J23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 238 960 A (ATOFINA) 11 September 2002 (2002-09-11) the whole document	1-16
P, X	WO 03 045886 A (SERREAU STEPHANIE ; ATOFINA (FR); DUBOIS JEAN-LUC (FR); JACQUEL JUL) 5 June 2003 (2003-06-05) le document en entier, spécifiquement revendication 1 et 4 et page 8, lignes 6-13	1-16
A	US 4 606 810 A (KRAMBECK FREDERICK J ET AL) 19 August 1986 (1986-08-19) cited in the application the whole document	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2004

Date of mailing of the international search report

24/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.
PCT/JP 03/02608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 051542 A (KOBAYASHI TOMOAKI ;SEO YOSHIMASA (JP); NIPPON KAYAKU KK (JP)) 4 July 2002 (2002-07-04) abstract ---	1
A	EP 0 034 442 A (STANDARD OIL CO OHIO) 26 August 1981 (1981-08-26) abstract page 2, line 13-23 page 3, line 13-22 page 5, line 34 -page 6, line 29 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200254 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2002-503233 XP002231904 & JP 2002 088012 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 27 March 2002 (2002-03-27) abstract ---	1
A	US 6 310 240 B1 (SCHIRMAN JEAN-PIERRE ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/03/02608

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1238960	A	11-09-2002	FR 2821840 A1 CN 1375487 A EP 1238960 A1 JP 2002332256 A US 2003088124 A1	13-09-2002 23-10-2002 11-09-2002 22-11-2002 08-05-2003
WO 03045886	A	05-06-2003	FR 2833005 A1 WO 03045886 A2	06-06-2003 05-06-2003
US 4606810	A	19-08-1986	BR 8602011 A CA 1268441 A1 EP 0197792 A2 JP 62263283 A	15-12-1987 01-05-1990 15-10-1986 16-11-1987
WO 02051542	A	04-07-2002	EP 1346766 A1 WO 02051542 A1 JP 2002361085 A	24-09-2003 04-07-2002 17-12-2002
EP 0034442	A	26-08-1981	EP 0034442 A2 JP 56113726 A	26-08-1981 07-09-1981
JP 2002088012	A	27-03-2002	NONE	
US 6310240	B1	30-10-2001	AU 2174300 A EP 1140764 A1 TW 482759 B WO 0039065 A1	31-07-2000 10-10-2001 11-04-2002 06-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02608

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C51/215 C07C57/05 C07C51/16 B01J23/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 1 238 960 A (ATOFINA) 11 septembre 2002 (2002-09-11) le document en entier	1-16
P,X	WO 03 045886 A (SERREAU STEPHANIE ;ATOFINA (FR); DUBOIS JEAN-LUC (FR); JACQUEL JUL) 5 juin 2003 (2003-06-05) le document en entier, spécifiquement revendication 1 et 4 et page 8, lignes 6-13	1-16
A	US 4 606 810 A (KRAMBECK FREDERICK J ET AL) 19 août 1986 (1986-08-19) cité dans la demande le document en entier	1
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Delanghe, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/03/02608

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 02 051542 A (KOBAYASHI TOMOAKI ; SEO YOSHIMASA (JP); NIPPON KAYAKU KK (JP)) 4 juillet 2002 (2002-07-04) abrégé	1
A	EP 0 034 442 A (STANDARD OIL CO OHIO) 26 août 1981 (1981-08-26) abrégé page 2, ligne 13-23 page 3, ligne 13-22 page 5, ligne 34 -page 6, ligne 29	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200254 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 2002-503233 XP002231904 & JP 2002 088012 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 27 mars 2002 (2002-03-27) abrégé	1
A	US 6 310 240 B1 (SCHIRMANN JEAN-PIERRE ET AL) 30 octobre 2001 (2001-10-30) le document en entier	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/03/02608

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1238960	A	11-09-2002	FR 2821840 A1 CN 1375487 A EP 1238960 A1 JP 2002332256 A US 2003088124 A1	13-09-2002 23-10-2002 11-09-2002 22-11-2002 08-05-2003
WO 03045886	A	05-06-2003	FR 2833005 A1 WO 03045886 A2	06-06-2003 05-06-2003
US 4606810	A	19-08-1986	BR 8602011 A CA 1268441 A1 EP 0197792 A2 JP 62263283 A	15-12-1987 01-05-1990 15-10-1986 16-11-1987
WO 02051542	A	04-07-2002	EP 1346766 A1 WO 02051542 A1 JP 2002361085 A	24-09-2003 04-07-2002 17-12-2002
EP 0034442	A	26-08-1981	EP 0034442 A2 JP 56113726 A	26-08-1981 07-09-1981
JP 2002088012	A	27-03-2002	AUCUN	
US 6310240	B1	30-10-2001	AU 2174300 A EP 1140764 A1 TW 482759 B WO 0039065 A1	31-07-2000 10-10-2001 11-04-2002 06-07-2000